jp11106392/pn

ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

ACCESSION NUMBER:

1999-106392 JAPIO

TITLE:

PRODUCTION OF RACEMIC ANSAMETALLOCENE COMPLEX

INVENTOR:

SUELING CARSTEN DR; HUETTENHOFER MARIO; BRINTZINGER

HANS-HERBERT; SCHAPER FRANK

PATENT ASSIGNEE(S):

PATENT INFORMATION:

PATENT NO

MAIN IPC ERA KIND DATE

_____ A 19990420 Heisei C07F017-00 ***JP 11106392***

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:

JP 1998-204061

19980717

ORIGINAL:

JP10204061

BASF AG

Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.:

DE 1997-19730880

SOURCE:

19970718 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined

Applications, Vol. 1999

INT. PATENT CLASSIF .:

MAIN: SECONDARY: C07F017-00

C08F004-642

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject complex useful as a catalyst for olefin polymerization or a component for a catalytic composition, containing no mesoisomer, by reacting a specific new tin compound with a transition metal halide, etc.

SOLUTION: A new tin compound of formula I [R<SP>1</SP> to R<SP>8</SP> are each H, a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a Si(R<SP>11</SP>)<SB>3</SB> (R<SP>11</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a 3-10C cycloalkyl, etc.), etc.; R<SP>9</SP> is a group of formula II (R<SP>12</SP> and R<SP>13</SP> are each H, a halogen; a 1-10C alkyl, a 6-10C aryl, etc.; M<SP>1</SP> is Si or Ge), etc.], [e.g. rac-4,4'- spirobis(8-sila-4-stanna-indacene), etc.], is reacted with a transition metal compound of the formula MX. [M is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum; X is a halogen or OR<SP>10</SP> (R<SP>10</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, etc.); (n) is an integer of 3-5] to give the objective racemic ansametallocene complex of formula III (X is a halogen, a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl or OR<SP>10</SP>).

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51) Int.Cl.6

識別記号

C07F 17/00 C08F 4/642 FI C07F 17/00 C08F 4/642

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平10-204061

(22)出願日

平成10年(1998)7月17日

(31)優先権主張番号

19730880.5

(32) 優先日

1997年7月18日

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ピーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ

フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー

フェン カールーポッシューストラーセ

38

(72) 発明者 カルステン、ズュリング

ドイツ、67227、フランケンタール、アル

プレヒトーデュラーーリング、20ツェー

(72) 発明者 マリオ、ヒュッテンホーファー

ドイツ、78464、コンスタンツ、ガーベル

スペルガー、シュトラーセ、13

(74)代理人 弁理士 田代 烝治 (外1名)

最終頁に続く

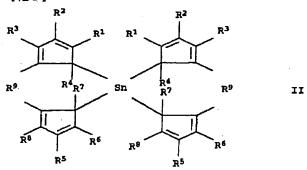
(54) 【発明の名称】 ラセミ性アンサーメタロセン錯体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 実質的に (NMR 測定精度メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択的製造方法、および遷移金属ハロゲン化物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供すること。

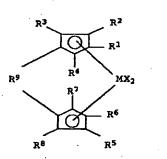
【解決手段】 式 1 1

【化1】



の新規な錫化合物を、式MXnの遷移金属化合物と反応 させることにより、式 I

【化2】



のラセミ性アンサーメタロセン錯体を製造する方法、および上記錫化合物 II。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式1

【化1】

で表わされ、かつ式中のMがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、

式中の R^1 から R^s が、水素、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、置換基として C_1 $-C_{10}$ アルキルを持っていてもよい5 から7 員のシクロアルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2 個の基が合体して炭素原子数4 から15 の環式基を形成してもよい)または S_1 (R^{11})。を意味し、

 $C_{10}R^{11}NC_{1} - C_{10}PN+N$, $C_{6} - C_{16}PU-N$ t $C_{10}VO-PN+N$

式中のR°が

を意味し、

= BR^{12} , = $A1R^{12}$, -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} X(t) = $P(O)R^{12}$

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_7 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルウニル基、 $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基ま 50

たは $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹ が珪素またはゲルマニウムである場合のラセミ 性アンサーメタロセン錯体を製造するために、

下式!

【化3】

$$R^3$$
 R^4
 R^7
 R^6
 R^6
 R^6
 R^8
 R^6
 R^8
 R^6
 R^8
 R^8
 R^6
 R^8
 R^6

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、置換基として C_1 $-C_{10}$ アルキルを持っていてもよい5 から7 員のシクロアルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4 から15 の環式基を形成してもよい)または S_1 (R^{11})。を意味し、

 $C_{10}R^{11}MC_{11} - C_{10}PN+\nu$, $C_{10}R^{11}MC_{11} - C_{10}PN+\nu$, $C_{10}R^{11}MC_{11} - C_{10}PN+\nu$

式中のR®が

= BR^{12} , = $A1R^{12}$, -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} Xii = $P(O)R^{12}$

40 を意味し、

上記R¹²、R¹³、R¹⁴が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀アルキル基、C₁ - C₁₀アルオロアルキル基、C₆ - C₁₀フルオロアリール基、C₁ - C₁₀アルコキシ基、C₂ - C₁₀アルケニル基、C₇ - C₄₀アリールアルキル基、C₈ - C₄₀アリールアルケニル基またはC₇ - C₄₀アルキルアリール基を意味するが、R¹²とR¹³またはR¹²とR¹⁴が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹ が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合

3

物を、

式MXnで表わされ、かつMがチタン、ジルコニウム、 ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味 し、

Xが弗素、塩素、臭素、沃素または-OR¹⁰を意味し、このR¹⁰がC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₆アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールを意味し、

nが3から5の整数を意味する場合の遷移金属化合物と 反応させることを特徴とする上記メタロセン錯体 I の製造方法。

【請求項2】 上記置換基 R^2 と R^5 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ C_1 — C_{10} アルキル、5から7員のシクロアルキル(置換基として C_1 — C_{10} アルキルを持っていてもよい)、 C_6 — C_{16} アリールもしくはアリールアルキルまたは S_1 (R^{11})。(この R^{11} は C_1 — C_{10} アルキル、 C_6 — C_{16} アリールまたは C_3 — C_{10} シクロアルキルである)を意味することを特徴とす 20る、請求項(1)の方法。

【請求項3】 上記R®が

【化5】



を意味し、これら R^{12} 、 R^{13} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 C_1 — 30 C_{10} アルキル基、 C_1 — C_{10} アルオロアリール基、 C_6 — C_{10} アルオロアリール基、 C_6 — C_{10} アルコキシ基、 C_2 — C_{10} アルケニル基、 C_7 — C_{10} アリールアルキル基、 C_8 — C_{10} アリールアルケニル基、 C_8 — C_{10} アリールアルケニル基または C_7 — C_{10} アルキルアリール基を意味するが、 C_8 C_{12} C_{13} がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、 C_8 が珪素を意味することを特徴とする、請求項(1)または(2)の方法。

【請求項4】 錫化合物 I I がラセミ形態であることを 特徴とする、請求項(1) から(3) のいずれかの方 法。

【請求項5】 下式 I I 【化6】 R^3 R^4 R^7 R^6 R^6 R^6 R^6 R^8 R^6 R^6 R^6 R^6

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 C_1 $-C_1$ 。アルキル、置換基として C_1 $-C_1$ 。アルキルを持っていてもよい5 から7 員のシクロアルキル、 C_6 $-C_1$ 5アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4 から15 の環式基を形成してもよい)または S_1 (R^{11})。を意味し、この R^{11} が C_1 $-C_1$ 。アルキル、 C_6 $-C_1$ 5アリールま

このR ''がC1 ーC10アルキル、C6 ーC15アリールま たはC3 ーC10シクロアルキルであり、

式中のR°が

| (化7 | R¹² R¹² R¹² R¹² | R¹² | R¹² | R¹² | R¹² | R¹³ | R¹³ R

= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² 又は = P(O)R¹² を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹ が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物 II。

【請求項6】 上記置換基 R^c と R^c が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、5から7員のシクロアルキル(置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていてもよい)、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしく はアリールアルキルまたは S_1 (R^{11})。 (この R^{11} は

 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである)を意味することを特徴とする、請求項(5)の錫化合物 II。

【請求項7】 上記R[®]が

【化8】

を意味し、これら R^{12} 、 R^{13} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 C_1 - C_{10} アルキル基、 C_1 - C_{10} アルキル基、 C_2 - C_{10} アルオロアリール基、 C_5 - C_{10} アルカロアリール基、 C_5 - C_{10} アルカロアリール基、 C_7 - C_{10} アルカロアリールを、 C_7 - C_{10} アルカロアリールアルキル基、 C_8 - C_{10} アリールアルケニル基または C_7 - C_{10} アルキルアリール基を意味するが、 C_7 に表または C_7 - C_{10} アルキルアリール基を意味するが、 C_7 がき結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、 C_7 がき素を意味することを特徴とする、請求項(5)または(6)の錫化合物 I I 。 【請求項8】 ラセミ形態であることを特徴とする、請求項(5)から(7)のいずれかの錫化合物。

【請求項9】 下式 1 1

【化9】

$$R^3$$
 R^2
 R^1
 R^1
 R^2
 R^3
 R^3
 R^4
 R^5
 R^6
 R^6
 R^6

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、置換基として C_1 $-C_{10}$ アルキルを持っていてもよい5 から7 員のシクロアルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4 から15 の環式基を形成してもよい) S_1 (R^{11}) 3 を意味し、

 $C_{10}R^{11}MC_{11} - C_{10}PV^{2} + V^{2}C_{10}PV^{2} - C_{10}PV^{2} + V^{2}C_{10}PV^{2} + V^{2}C_{10}P$

式中のR®が

【化10】

= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} $\mathbb{Z}(2)$ = $P(0)R^{12}$

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹ が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物を製造するために、下式 I I I

【化11】

30

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、置換基として C_1 $-C_{10}$ アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)または S_1 (R^{11}) s を意味し、この R^{11} が C_1 $-C_{10}$ アルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールまたは C_3 $-C_{16}$ シクロアルキルであり、式中の R^8 が

【化12】

= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² 又は = P(O)R¹² を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルナルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹ が珪素またはゲルマニウムである場合の、ブリッジされたシクロペンタジエン誘導体を、下式 I V 【化13】

で表わされ、かつ式中のR¹⁶、R¹⁶が相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁ - C₁₀アルキル、C₃ - C₁₀シクロアルキル、C₁ - C₁₀フルオロアルキル、C₆ - C₁₀フルオロアリール、C₇ - C₁₀アリールアルキルまたはC₇ - C₄₀アルキルアリールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させることを特徴とする、錫化合物 I I の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【技術分野】本発明はラセミ性の、アンサーメタロセン 錯体 I の製造方法、この製造方法の出発材料を成る新規 40 の錯化合物 I I およびこの化合物 I I の製造方法に関す る。

[0002]

【従来技術】立体特異性オレフィン重合は別として、エナンチオ選択有機合成反応は、元素周期表 I V族遷移金属のキラルアンサーメタロセン錯体を使用するという興味ある機会を増大させつつある。ここで言及し得る例としては、プロキラル基体、例えば J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 4911-4914におけるR. ウエイマス、P. ピーノの報文に記載されている 50

プロキラルオレフィン、WO92/9545公報に記載されているプロキラルケトン、イミン、オキシムのエナンチオ選択水素添加反応が挙げられる。

【0003】さらに他の例として、Angew. Chem. <u>101</u> (1989) 1304-1306におけるW. カミンスキーらの報文に記載されているような、エナンチオ選択オリゴマー反応による、またはJ. Chem. Soc. <u>113</u> (1991) 6270-6271におけるR. ウエイマス、G. コーテスの報文に記載されているような、エナンチオ選択環化重合反応による光学的活性アルケンの製造も挙げられる。

【0004】上述のメタロセン錯体の用途においては、ラセミ形態の、すなわちメソ化合物を持たないラセミ形のアンサーメタロセン錯体の使用が必要とされる。従来技術によるメタロセン合成で得られるジアステレオマー混合物、すなわち偏左右異性体混合物(ラセミ形およびメソ形)の場合には、まずメソ形が分離、除去されねばならない。メソ形は廃棄されねばならないので、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の収率は低い。

【0005】欧州特願公開669340号公報には、有機錫ハロゲン化物を使用して、ブリッジされた立体剛性メタロセン錯体の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法では、メタロセン錯体1モルに対して、2モルの割合の錫化合物を必要とし、メタロセン錯体の収率は、依然として不満足なものである。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】そこで、この技術分野において解決されるべき課題、すなわち本発明の目的は、実質的に(NMR測定精度)メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択的製造方法、および遷移金属ハロゲン化物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】しかるに、上述の課題ないし目的は、請求項(1)の製造方法、同(5)の錫化合物および同(9)の錫化合物製造方法により解決ないし達成され得ることが本発明者らにより見出された。

【0008】アンサーメタロセン錯体に関連する、「メソ形」、「ラセミ性(形)」、「エナンチオ選択(反応)」などの語は周知であり、また、例えばラインゴルトらの「オルガノメタリックス」<u>11</u>(1992)1869-1876における報文において定義されている。 【0009】なお、本明細書において、「実質的にメソ

【0009】なお、本明細書において、「実質的にメソ 形異性体を含まない」と称するのは、化合物の少なくと も90%がラセミ体であることを意味する。

【0010】本発明方法により得られるラセミ性アンサーメタロセン錯体は下式 I で表わされる。

[0011]

【化14】

e It.

[0012]

【化15】

10 *分に6から20個の炭素原子を有する、アルキルアリー

ル、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、式中の R^1 から R^8 は、水素、 C_1

-C1oアルキル、5から7員のシクロアルキル (置換基

としてC₁ - C₁₀アルキルを持っていてもよい)、C₆ - C₁₅アリールもしくはアリールアルキルまたはS₁ (R¹¹)。を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよ

く、上記R¹¹は、C1 - C10アルキル、C6 - C15アリ

ールまたはC₃ - C₁。シクロアルキルであり、式中のR

ただし、式中のMは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $- OR^{10}$ を意味し、上記 R^{10} は、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部*

= BR^{12} , = AIR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} Xd = $P(O)R^{12}$

を意味し、上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 C_1 $-C_{10}$ アルキル基、 C_1 $-C_{10}$ アルオロアルキル基、 C_2 $-C_{10}$ アルオロアリール基、 C_3 $-C_{10}$ アルコキシ基、 C_4 $-C_{10}$ アルカニル基、 C_5 $-C_{10}$ アルールアルカニル基、 C_7 $-C_{10}$ アリールアルカルを意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記Mは、珪素またはゲルマニウムである。

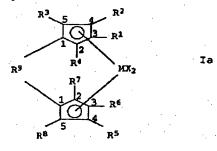
【0013】ことに適当な式Iのアンサーメタロセン錯体は、Mがチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを、Xが塩素またはC₁ - C₆ アルキルを意味し、R¹ からR⁵ が、水素、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₁₂アリー 40ルを意味するか、あるいはこれらの隣接する2個の基が、4から15、ことに8から12個の炭素原子を有する環を形成し、M¹ が珪素を意味する場合の錯体Iである。

【0014】式1中の両シクロペンタジエニル環の2ー位において置換されている場合、すなわち、式中のR*およびR⁷が水素以外、ことにメチル、エチル、nープロピル、イソプロピル、nープチル、tープチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体1が好ましい。

【0015】ことに好ましいのは、両シクロペンタジエニル環の各2ーおよび4ー位において置換されている場合、すなわち、式中のR⁴ とR² およびR⁷ とR⁵ が、水素以外、ことにメチル、エチル、nープロピル、イソプロピル、nーブチル、tーブチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体 I である。シクロペンタジエニル配位子の環位置番号を念のために下記式 I a に記載する。

[0016]

【化16】



また、シリルーブリッジされている場合、すなわち、式 I中のR°が

[0017]

【化17】

を意味し、これらのR12、R13が、相互に同じでも異な ってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C、-Cioアルキル基、Ci - Cioフルオロアルキル基、Co -C1oフルオロアリール基、C6-C1oアリール基、C 1 - C10アルコキシ基、C2 - C10アルケニル基、C7 -C40アリールアルキル基、Cs-C40アリールアルケ ニル基またはC₇ - C₄₀アルキルアリール基を意味する か、あるいはまたR¹²とR¹³がこれらを結合している炭 素原子と共に環を形成してもよく、M'が珪素を意味す る場合のアンサーメタロセン錯体Ⅰも好ましい。

【0018】ことに好ましいブリッジ構造R°はジメチ ルシリルである。

【0019】ことに適当なアンサーメタロセン錯体の具 体例を以下に掲記する。

【0020】ジメチルシランジイルビス(2-メチル- 20 4-メチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 4-エチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 4-プロピルー1-シクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル -4-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル -4-i-プロピル-1-シクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2- 30) メチルー4-i-プチルー1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー4-t-ブチルー1-シクロペンタジエ ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-メチルー4-トリメチルシリルー1-シクロ ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-シク ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-エチル-4-メチル-1-シク ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル 40 シランジイルビス (2-エチル-4-エチル-1-シク ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-エチル-4-プロピル-1-シ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-エチル-4-ブチル-1-シ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-エチル-4-1-プロピルー 1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4-1-ブチ ルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ 50 ルー4ープロピルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコ

ド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4-t-プチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-トリメチルシリルー1-シクロペンタジエニル) ジルコ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エ チルー4-フェニル-1-シクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 10 ープロピルー4ーエチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4-プロピルー1-シクロペンタジエ ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-プロピル-4-ブチル-1-シクロペンタジ エニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-プロピル-4-i-プロピル-1-シクロ ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-プロピル-4-i-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルビス(2ープロピルー4ーtーブチル -1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピル-4-ト リメチルシリルー1-シクロペンタジエニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロ ピルー4-フェニルー1-シクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4-エチルー1-シクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4ープロピルー1ーシクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) ープチルー4ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) ープチルー4ーiープロピルー1ーシクロペンタジエニ ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2ープチルー4ーiーブチルー1ーシクロペンタジ エニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-ブチルー4-t-ブチルー1-シクロペン タジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-ブチル-4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルビス(2-ブチル-4-フェニル-1 ーシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4-メチ ルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピル-4 ーエチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピ

ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i ープロピルー4ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4-i-プロピルー1-シクロペ ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-i-プロピル-4-i-プチル-1)ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4-t-ブチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク -4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピル-4-フェニル-1-シクロペンタ ジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス (2-t-ブチル-4-メチル-1-シクロペ ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-t-ブチル-4-エチル-1-シク ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-t-ブチル-4-プロピル-1 ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ 20 チルシリルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウム メチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ブチル -1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4i-プロピル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブ チルー4-i-ブチルー1-シクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) - t - ブチルー4 - t - ブチルー1 - シクロペンタジエ ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-t-ブチル-4-トリメチルシリル-1-シ 30 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-フェニル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリルー4 ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチル) シリルー4ーエチルー1ーシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリルー4ープロピルー1ーシクロペンタジ エニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ 40 ルビス (2-トリメチルシリルー4-ブチルー1-シク ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-トリメチルシリルー4-i-プ ロピルー1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ リルー4-i-ブチルー1-シクロペンタジエニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) -トリメチルシリル-4-t-ブチル-1-シクロペン タジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン

リルー1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリ ルー4ーフェニルー1ーシクロペンタジエニル) ジルコ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フ エニルー4ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4ーエチルー1ーシクロペンタジエニル)ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) ーフェニルー4ープロピルー1ーシクロペンタジエニ ロリド、ジメチルシランジイルビス(2-i-プロピル 10 ル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-フェニルー4-ブチルー1-シクロペンタジエ ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-フェニルー4-i-プロピルー1-シクロペ ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-フェニルー4-i-ブチルー1-シ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-フェニル-4-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-トリメ ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル -4-フェニル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチ ルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-エチル-1-インデニル) ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ープロピルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-プチル-1-イン デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-フェニル-1-インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチ $\nu - 4$, 5, 6, 7ーテトラヒドロー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4, 5, 6, 7-テトラヒドロー1-イ ンデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2ープロピルー4、5、6、7ーテトラヒド ロー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス(2ープチルー4、5、6、7ーテ トラヒドロー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー 4, 5, 6, 7-テトラヒドロー1-インデニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2tーブチルー4、5、6、7ーテトラヒドロー1 イン デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ジイルビス(2-トリメチルシリルー4ートリメチルシ 50 ルビス(2-トリメチルシリルー4、5、6、7-テト

ラヒドロー1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4、5、 6、7-テトラヒドロー1-インデニル) ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 4. 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4、 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4、7 - ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4、7-10 ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-i-イソプロピルー 4、7-ジメチルー1-インデニル) ジルコニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス(2-t-ブチルー 4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ リルー4, 7ージメチルー1ーインデニル) ジルコニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニ ルー4、7ージメチルー1ーインデニル) ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 20 ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プ 4、6-ジーイソプロピルー1-インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ ルー4, 6-ジーイソプロピルー1-インデニル) ジル コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4、6ージーイソプロピルー1ーインデニ ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-ブチルー4、6-ジーイソプロピルー1-イン デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-i-プロピル-4、6-ジーイソプロピル -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル 30 シランジイルビス (2-t-ブチルー4、6-ジーイソ プロピルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリルー 4, 6-ジーイソプロピル-1-インデニル) ジルコニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェ ニルー4.6-ジーイソプロピルー1-インデニル)ジ ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) -メチル-1-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-1-ベ ンズインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ 40 ランジイルビス (2-プロピル-1-ベンズインデニ ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-プチルー1-ベンズインデニル)ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-iープロ ピルー1ーベンズインデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-1-ブチル-1-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-ドリメチルシリルー1ーベンズ インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-フェニル-1-バンズインデニル) ジ 50

ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) ーメチルー4ーフェニルー1ーインデニル) ジルコニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル -4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-フェニルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-フェニル -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-i-ブロピル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-t-ブチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-トリメチルシリル-4-フェニル-1 ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-フェニル-4-フェニル-1-イン デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-ナフチル-1-インデニル) ジルコ ロピルー4ーナフチルー1ーインデニル) ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー 4-ナフチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-1-プロピル-4 ーナフチルー1ーインデニル)ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ナフチルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4 ーナフチルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-ナ フチルー1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-メチル-4-メチル-1 ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2ーメチルー4ーエチルー1ーシク ロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-メチル-4-プロピル-1-シクロペ ンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-メチル-4-プチル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-i-プロピル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー4-i-ブチルー1-シクロペンタジエ ニル)チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-t-ブチル-1-シクロペンタジエ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー4-トリメチルシリルー1-シクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-メチルー4-フェニル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4-メチルー1-シクロペンタジエニ

ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 -エチル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル) チ タンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ ルー4ープロピルー1ーシクロペンタジエニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー 4-ブチルー1-シクロペンタジエニル) チタンジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4-i - プロピル-1-シクロペンタジエニル) チタンジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-i ープチルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ 10 ジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビ ド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-t-プチルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-トリ メチルシリルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-フェニルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピルー4-メ チルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4-エチル - 1 - シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメ 20 チルシランジイルビス (2-プロピル-4-プロピルー 1-シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス(2ープロピルー4ープチルー1ー シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2-プロピル-4-i-プロピル-1 ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2ープロピルー4ーiーブチルー1 -シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチル シランジイルビス(2ープロピルー4ーtーブチルー1 ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチル 30 シランジイルビス (2-プロピル-4-トリメチルシリ ルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-プロピルー4-フェニル -1-シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2-ブチル-4-メチル-1-シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシー ランジイルビス (2-ブチルー4-エチルー1-シクロ ペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2-ブチルー4-プロピルー1-シクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル 40 ビス (2-ブチルー4-ブチルー1-シクロペンタジエ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-i-プロピル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プチルー4-i-プチルー1-シクロペンタジエ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プチルー4-t-ブチルー1-シクロペンタジエ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-トリメチルシリル-1-シクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル 50

ビス (2-ブチルー4-フェニルー1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-1-プロピルー4-メチルー1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピル-4-エチル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4-プロピルー1-シクロペンタ ジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-i-プロピルー4-ブチルー1-シクロペンタ ス(2-i-プロピルー4-i-プロピルー1-シクロ ペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジ イルビス (2-i-プロピル-4-i-ブチル-1-シ クロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-i-プロピル-4-t-ブチル-1 ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-i-プロピル-4-トリメチル シリルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4) ーフェニルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4 ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-エチルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-プロピルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ブチルー1ーシクロペンタジエニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチルー4i-プロピルー1-シクロペンタジエニル) チタンジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-i-ブチルー1-シクロペンタジエニル) チタンジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2 - t - ブチル -4-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチ ルー4ートリメチルシリルー1ーシクロペンタジエニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 -t-ブチル-4-フェニル-1-シクロペンタジエニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) ートリメチルシリルー4ーメチルー1ーシクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-エチル-1-シクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル ビス(2-トリメチルシリル-4-プロピル-1-シク ロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-トリメチルシリル-4-ブチル-1-シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2ートリメチルシリルー4-i-プロ ピルー1-シクロペンタジエニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4

- i -ブチル-1-シクロペンタジエニル) チタンジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ リルー4ー t ープチルー1 – シクロペンタジエニル) チ タンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリ メチルシリルー4ートリメチルシリルー1ーシクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-トリメチルシリル-4-フェニル-1-シク ロペンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-フェニル-4-メチル-1-シクロペ ンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイ 10 ルビス (2-フェニルー4-エチルー1-シクロペンタ ジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-フェニルー4-プロピルー1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4-プチル-1-シクロペンタジエニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 -フェニル-4-i-プロピル-1-シクロペンタジエ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4-i-ブチル-1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス 20 (2-フェニルー4-t-プチルー1-シクロペンタジ エニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4ートリメチルシリル-1-シクロペ ンタジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-フェニル-4-フェニル-1-シクロペン タジエニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-メチル-1-インデニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー1-インデニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-1-インデニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2) - i - プロピル- 1 - インデニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス(2-t-ブチル-1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-1-インデニル) チタンジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー1 ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-メチルー4、5、6、7-テトラヒドロー 1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジ 40 イルビス(2-エチルー4、5、6、7-テトラヒドロ -1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-プロピルー4、5、6、7-テトラヒ ドロー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2ープチルー4、5、6、7ーテトラ ヒドロー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチル シランジイルビス (2-1-プロピルー4、5、6、7 ーテトラヒドロー1ーインデニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス(2-1-ブチル-4、5. 6. 7ーテトラヒドロー1ーインデニル) チタンジクロ 50

リド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリ ルー4、5、6、7ーテトラヒドロー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フ エニルー4、5、6、7ーテトラヒドロー1ーインデニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ーメチルー4, 7ージメチルー1ーインデニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2ーエチルー 4. 7-ジメチルー1ーインデニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピルー4、7 ージメチルー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2-プチルー4、7-ジメチル -1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-i-プロピルー4、7-ジメチルー1 ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジィ ルビス(2-t-ブチル-4、7-ジメチル-1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリルー4, 7-ジメチルー1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-7x-1) (2-7x-1) (2-7x-1) (2-7x-1)チタンジクロリド、ジメチルシランジイルピス (2-メ チルー4、6-ジーi-プロピルー1-インデニル)チ タンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ ルー4,6-ジーi-プロピルー1-インデニル)チタ ンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2ープロピ ルー4,6-ジーi-プロピル-1-インデニル)チタ ンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル -4、6-ジ-i-プロピル-1-インデニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロ ピルー4、6-ジーi-プロピル-1-インデニル) チ タンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-プチルー4、6-ジーi-プロピルー1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ト リメチルシリルー4、6-ジーi-プロピル-1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4、6-ジーi-プロピルー1-イン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー1-ベンズインデニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-1-ベン ズインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-プロピルー1-ベンズインデニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー 1-ベンズインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-i-プロピル-1-ベンズインデ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-1-ベンズインデニル) チタンジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ リルー1ーベンズインデニル) チタンジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2-フェニル-1-ベンズイン デニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) チタン

ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー 4-フェニルー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2ープロピルー4ーフェニル -1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-プチルー4-フェニルー1-インデニ ル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 -i-プロピル-4-フェニル-1-インデニル) チタ ンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブ チルー4-フェニルー1-インデニル) チタンジクロリ - 4 - フェニルー 1 - インデニル) チタンジクロリド ジメチルシランジイルビス (2-フェニルー4-フェニ ルー1ーインデニル) チタンジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデ ニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-ナフチル-1-インデニル) チタン ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピル -4-ナフチル-1-インデニル) チタンジクロリド、 ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4-ナフチル -1-インデニル) チタンジクロリド、ジメチルシラン 20 ジイルビス (2-i-プロピル-4-ナフチル-1-イ ンデニル) チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-t-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル)チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ト リメチルシリルー4ーナフチルー1ーインデニル) チタ ンジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニ ルー4ーナフチルー1ーインデニル) チタンジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-メチ ルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-エチ 30 ルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-プロ ピルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ブチ ルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-i-プロピルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4i-プチル-1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4 40 ーtープチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 4-トリメチルシリルー1-シクロペンタジエニル) ハ フニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー4ーフェニルー1ーシクロペンタジエニル) ハ フニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4ーメチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エ チルー4ーエチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ 50

ルー4ープロピルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ ルー4ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル -4-i-プロピル-1-シクロペンタジエニル) ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エ チルー4-i-ブチルー1-シクロペンタジエニル) ハ フニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチルー4ー(ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメチルシリル 10 ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ーエチルー4ートリメチルシリルー1ーシクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-エチルー4-フェニルー1-シクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-プロピル-4-メチル-1-シクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ピス (2-プロピルー4-エチルー1-シクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス(2-プロピルー4-プロピルー1-シクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2ープロピルー4ープチルー1ーシクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2ープロピルー4ーiープロピルー1ーシクロ ペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-プロピルー4-i-ブチルー1-シ クロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド ジメチル シランジイルビス (2-プロピルー4-t-ブチル-1 ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルピス (2-プロピル-4-トリメチル シリルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2ープロピルー4-フェニルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4-メチルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2ープチルー4ーエ チルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-プロ ピルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4-ブチ ルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-i-プロピルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4i ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4 ー t ーブチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4ートリメチルシリルー1ーシクロペンタジエニル) ハ フニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プチルー4ーフェニルー1ーシクロペンタジエニル) ハ

フニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2i-プロピル-4-メチル-1-シクロペンタジエニ ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピル-4-エチル-1-シクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス(2-i-プロピルー4-プロピルー1-シクロペ ンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-i-プロピル-4-ブチル-1-シク ロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-i-プロピル-4-i-プロピル 10 -1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス(2-i-プロピル-4-i ープチルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピル -4-t-プチル-1-シクロペンタジエニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4ートリメチルシリルー1ーシクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス(2-i-プロピルー4-フェニルー1-シクロペ ンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラン 20 ジイルビス (2-t-ブチル-4-メチル-1-シクロ ペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-t-ブチル-4-エチル-1-シク ロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-t-ブチル-4-プロピル-1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ブチル-1 ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-i-プロ ピルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ 30 ド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4i ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル -4-t-ブチルー1-シクロペンタジエニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチルー4ートリメチルシリルー1-シクロペンタジエ ニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス(2-t-ブチル-4-フェニル-1-シクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-トリメチルシリル-4-メチル-1-シク 40 ロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-エチルー 1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-トリメチルシリルー4-プロピルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ リルー4ープチルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス (2ートリ メチルシリルー4ーiープロピルー1ーシクロペンタジ エニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル 50

ビス (2-トリメチルシリル-4-i-ブチル-1-シ クロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチル シランジイルビス(2ートリメチルシリルー4ー1ーブ チルー1ーシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル -4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ートリメチルシリルー4ーフェニルー1ーシクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス (2-フェニルー4-メチルー1-シクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-フェニルー4-エチルー1-シクロペンタ ジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジィ ルビス(2-フェニルー4-プロピルー1-シクロペン タジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2-フェニルー4-ブチルー1-シクロペン タジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2-フェニルー4-i-プロピルー1ーシク ロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-フェニル-4-i-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-フェニルー4ーtープチルー 1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジ メチルシランジイルビス (2-フェニル-4-トリメチ ルシリルー1-シクロペンタジエニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス (2-エチルー1-インデニル) ハフニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー 1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-ブチル-1-インデニル) ハフニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 - i - プ ロピルー1ーインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2 – t –ブチル–1 –インデニ ル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-1-インデニル) ハフニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチルー 4.5,6.7-テトラヒドロー1-インデニル)ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エ チルー4、5、6、7ーテトラヒドロー1ーインデニ ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4、5、6、7-テトラヒドロー1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2ープチルー4、5、6、7ーテトラヒドロ -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-i-プロピルー4、5、6、7-テトラヒドロー1ーインデニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス (2-t - ブチルー4. 5.6.7-テトラヒドロー1-インデニル) ハフニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメ

チルシリルー4、5、6、7ーテトラヒドロー1ーイン デニル) ハフニウムジクロリドジメチルシランジイルビ ス(2-フェニルー4, 5, 6, 7-テトラヒドロー1 ーインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラン ジイルビス (2-メチル-4, 7-ジメチル-1-イン デニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル ビス (2-エチルー4、7-ジメチルー1-インデニ ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピルー4, 7-ジメチルー1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 10 ーブチルー4、7ージメチルー1ーインデニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-プロピルー4、7ージメチルー1ーインデニル)ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチルー4、7ージメチルー1ーインデニル) ハフニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメ チルシリルー4、7-ジメチルー1ーインデニル)ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フ ェニルー4, 7ージメチルー1ーインデニル) ハフニウ ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル 20 -4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリ -4、6-ジーi-プロピル-1-インデニル) ハフニ ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ ルー4, 6-ジーi-プロピルー1-インデニル) ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プ ロピルー4、6-ジーi-プロピルー1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ープチルー4、6-ジーi-プロピルー1-インデニ ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス $(2-i-7p^2\nu-4, 6-5-i-7p^2\nu-1-$ インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ 30 イルビス (2-t-ブチル-4、6-ジーi-ブロピル -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2ートリメチルシリルー4、6ージー i-プロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4.6 ージーi-プロピルー1-インデニル) ハフニウムジク ロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-1-ベンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2-エチル-1-ベンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 40 - プロピルー1ーベンズインデニル) ハフニウムジクロ リド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー1-ベ ンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ ンジイルビス (2-i-プロピル-1-ベンズインデニ ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチルー1-ベンズインデニル) ハフニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチ ルシリルー1ーベンズインデニル) ハフニウムジクロリ ド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニルー1-ベ

ンジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデ ニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ ス (2-エチルー4-フェニルー1-インデニル) ハフ ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プ ロピルー4ーフェニルー1ーインデニル) ハフニウムジ クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチルー4 -フェニル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、 ジメチルシランジイルビス(2-i-プロピルー4-フ エニルー1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメ チルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-フェニル -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-フェニル -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2-フェニルー4-フェニルー1-イ ンデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ ルビス(2-メチルー4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2 ーエチルー4ーナフチルー1ーインデニル) ハフニウム ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピル ド、ジメチルシランジイルビス (2-プチル-4-ナフ チルー1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチ ルシランジイルビス (2-i-プロピル-4-ナフチル - 1 - インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシ ランジイルビス(2ー t ープチルー4ーナフチルー1ー インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2ートリメチルシリルー4ーナフチルー1ー インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ イルビス(2-フェニル-4-ナフチル-1-インデニ ル)ハフニウムジクロリド、および上記と同様のフェニ ルシリレンでブリッジされた錯体。

【0021】本発明による新規の出発化合物は下式 1 1 により表わされる錯化合物である。

[0022]

【化18】

ただし、式中のR¹からRsは、水素、Cı-Cıoアル キル、5から7員のシクロアルキル(置換基としてC, - C10アルキルを持っていてもよい)、 C6 - C16アリ ールもしくはアリールアルキルまたはSi (R¹¹) a を ンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ 50 意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素

原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記 R^{11} は、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の R^9 は、

*【0023】 【化19】

= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR^{12} , = CO, = PR^{12} Xit = $P(0)R^{12}$

を意味し、上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 C_1 $-C_{10}$ アルキル基、 C_1 $-C_{10}$ アルキル基、 C_2 $-C_{10}$ アルオロアリール基、 C_3 $-C_{10}$ アルコキシ基、 C_4 $-C_{10}$ アルウニル基、 C_5 $-C_{10}$ アルウニル基、 C_7 $-C_{10}$ アルウニルを表、 C_8 $-C_{10}$ アリールアルケニル基または C_7 $-C_{10}$ アルキルアリール基を意味するが、 C_8 $-C_{10}$ $-C_{1$

【0024】この錫化合物 I I はラセミ形であるのが好ましい。ことに好ましいのは、相互に同じでも異なってもよい R^2 、 R^5 がそれぞれ C_1 $-C_{10}$ アルキル、5 から 7 員のシクロアルキル(置換基として C_1 $-C_{10}$ アルキルを持っていてもよい)、 C_6 $-C_{16}$ アリールもしく 30はアリールアルキルまたは S_1 (R^{11})。(この R^{11} は C_1 $-C_{10}$ アルキル、 C_6 $-C_{16}$ アリールまたは C_3 $-C_{10}$ シクロアルキルである)を意味する場合の錫化合物 I I である。

【0025】極めて好ましいのは、R¹、R³、R⁴、 R⁶、R⁸が水素を意味し、R²、R⁶が相互に同じで あって、共にメチル、エチル、nープロピル、ことに t ーブチルを意味する場合の錫化合物 I I である。

【0026】本発明によるこの新規錫化合物は、一般的

に、下式III 【0027】 【化20】

III

で表わされ、かつ式中のR¹ からR² が水素、C₁ - C₁₀アルキル、5から7員のシクロアルキル(置換基としてC₁ - C₁₀アルキルを持っていてもよい)、C₆ - C₁₅アリールもしくはアリールアルキルまたはS₁

 $(R^{11})_3$ を意味するが、これらの隣接する 2 個の基が合体して炭素原子数 4 から 1 5 の環式基を形成してもよく、上記 R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の R^9 が

[0028] [化21]

 $= BR^{13}$, $= A1R^{12}$, $-Ge^-$, $-O^-$, $-S^-$, = SO, $= SO_2$, $= NR^{12}$, = CO, $= PR^{12} \ XII = P(0)R^{12}$

を意味し、上記R12、R13、R14が、相互に同じでも異 なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、Ci -C10アルキル基、C1 -C10フルオロアルキル基、C e-C1oフルオロアリール基、Ce -C1oアリール基、 C₁ - C₁₀アルコキシ基、C₂ - C₁₀アルケニル基、C ィーC4oアリールアルキル基、Cs ーC4oアリールアル ケニル基またはC₇ - C₄₀アルキルアリール基を意味す るが、R¹²とR¹³またはR¹²とR¹⁴が、それぞれこれら を結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記M 1 が珪素またはゲルマニウムである場合の、シクロペン タジエン誘導体IIIを、下式IV

[0029]

【化22】

$$\operatorname{Sn}\left(\mathbb{N} < \frac{\mathbb{R}^{15}}{\mathbb{R}^{16}}\right)_4$$
 IV

で表わされ、かつ式中のR¹⁶、R¹⁶が、相互に同じでも 30 異なってもよく、それぞれC₁-C₁₀アルキル、C₃-C10シクロアルキル、C1 - C10フルオロアルキル、C 6 −C10フルオロアリール、C6 −C10アリール、C7 -C4oアリールアルキルまたはC7 -C4oアルキルアリ ールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させること により得られる。

【0030】この反応は、通常、有機溶媒、ことにジエ チルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル中 において、-78から100℃、ことに0から60℃の 温度で行なわれる。化合物 IIIの錫テトラアミド IV 40 に対するモル割合は、通常3:1から1:3、ことに 2:1である。

【0031】実質的にメソ形を含まないラセミ性アンサ ーメタロセン」の合成は、一般的に上述した錫化合物」 1を、金属、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナ ジウム、ニオブ、タンタル、ことにジルコニウムのハロ ゲン化物、例えば弗化物、臭化物、沃化物、ことに塩化 物と反応させることにより行なわれるが、ことに適当な 方法においては、金属ハロゲン化物、ことに塩化物は、

はエーテル、例えばトルエン、ヘプタンまたはテトラヒ ドロフラン中に懸濁させ、これに、錫化合物 1 1 を、こ とに上記溶媒に溶解させて、-78から+150℃、こ とに0から100℃で添加する。遷移金属ハロゲン化物 対化合物 I I のモル割合は、3:1から1:3、好まし くは2:1から1:2、ことに2:1である。

30

【0032】本発明方法により「実質的にメン形を含ま 20 ない」ラセミ性アンサーメタロセン錯体 [が得られる。 メン形、ラセミ形の分析は、1 H-および/または13C -NMRにより分光学的に行なわれた。

【0033】本発明方法により得られるラセミ性アンサ ーメタロセン【は、ことにオレフィン重合における触媒 として、または触媒組成物の組成分として使用され得

[0034]

【実施例】

実施例1

ナーインダセン) の合成方法

[0035]

【化23】

1. 0mlのSn (NMe₂) 4 (6ミリモル) を50 mlのエーテルに溶解させ、このテトラキス (ジメチル アミノ) 錫エーテル溶液を、3.3gのジメチルビス (3-t-ブチルシクロペンタジエニル)シラン (11 ミリモル)と、100mlのエーテルから成る溶液中 に、30分間にわたって滴下、添加した。撹拌の間に溶 液は黄金色を呈し、反応混合物からジメチルアミンが放 散した。反応混合物の撹拌を1 夜継続し、次いで、室温 有機溶媒、ことに芳香族もしくは脂肪族炭化水素、また 50 において減圧下に溶媒量を80ml減少させた。さら

に、テトラキス (ジメチルアミノ) 錫がNMR分光学分析によりもはや認められなくなるまで、撹拌を継続した。次いで、溶媒を完全に除去し、残渣をペンタンと混合した。 rac-4、4′-スピロビス (8-シラ-4-スタンナーインダセン) から成る淡黄色沈殿物が形成された。この沈殿物を溶液から濾別し、少量の冷ペンタンで洗浄した。この溶液の蒸散処理により、さらに晶出*表 (実施例1) スピロ化合物のデータ

*させた。エーテルから再結晶させることにより、X線分析に適する結晶が得られた。

[0036]

分子量(C40H60S i 2 S n) 7 1 5. 8 g/モル 収量 2. 9 1 g(4. 1 ミリモル) 7 4 %

[0037]

【表1】

CMe₃ S1-CH₃

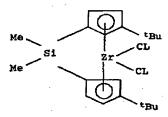
H-NMR: CDCl ₃ ,内標準 : C	ACIS (7.24 ppm), 2	98 K, 500 MBZ	
化学シフトδ (ppm)	多重度	H原子数	帰居
7.04	s	4	環 R(1),sp ² , H-Sn カップリング定数 :17 H
6.12	s	4	環 H(3),sp ² , ¹ H·Sn カップリング定数 : 9 H
3.50	8	4	環 H(3a),sp ³ , ¹ B-Sn カップリング定数 103 Hz
1.23	Б	4	CHe ₃
0.37	8	12	CH ₃ -Si
13C-NMR: CDC13内標準 :	CDCl ₃ (77 ppm), 25	98 K, 150 MHz	
化学シフトゟ (ppm)		CH原子数	帰属
154.2		4	環 C(2), sp ²
145.2		4	現 C(7a), sp ²
137.4		4	環 C(1), sp ²
126.6		4	環 C(3), sp ²
58.9		4	帰属 C(3a), sp ³ ¹ J(Sn- ¹³ C) カップリング定数: 90 H2
32.1		4 .	CMe ₃

実施例2

31.0

racージメチルシランジイルビス (3-t-ブチルシ クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの製造方 法

【0038】 【化24】



0. 4gの2rCl。 (1. 72ミリモル) を200m 1のトルエンに溶解させ、これに、撹拌しながら、25※40

※0mlのトルエン中、0.62gのrac-4、4'-スピロビス(8-シラー4-スタンナーインダセン)(0.86ミリモル)の溶液を滴下、添加した。この濃 黄色溶液を1夜撹拌し、次いで減圧下に溶媒を除去し、これに代えてペンタン200mlを添加した。この溶液 から存在するすべての不溶解残渣を濾別し、溶媒を再び 室温で蒸散除去した。これと同時に、形成された四塩化 錫を除去して、純粋なrac-ジルコノセンが得られた。

【0039】分子量 (C₂₀H₃₀C i₂ S i Z r) 4 60.7g/モル 収量 0.64g (1.39ミリモル)、(Z r C l 」に対して80%)。

フロントページの続き

(72) 発明者 ハンスーヘルベルト、ブリンツィンガー スイス、8274、テゲルスヴィレン、ウンテ ルドルフシュトラーセ、17 (72) 発明者 フランク、シャパー ドイツ、78462、コンスタンツ、グリーセ クシュトラーセ、23